

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ 2 639 165 ⁽¹³⁾ C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C22C 1/02 \(2006.01\)](#)[C22C 21/00 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.12.2017)

(21)(22) Заявка: [2016146874](#), 29.11.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.11.2016

(45) Опубликовано: [20.12.2017](#) Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Емекеев С.В. и др.
Алюмотермическое восстановление фторидов гадолиния и тербия в вакууме. Журнал "Цветная металлургия", N 3, Металлургия, 1989, с.68. RU 2564803 C1, 10.10.2015. RU 2492258 C1, 10.09.2013. JP 2003-161434 A, 06.06.2003. CN 102776400 A, 14.11.2012.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина, Центр интеллектуальной
собственности, Казговой К.А.

(72) Автор(ы):

Крылов Андрей Викторович (RU),
Максимцев Константин Викторович (RU),
Половов Илья Борисович (RU),
Ребрин Олег Ириархович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ "АЛЮМИНИЙ - ГАДОЛИНИЙ"

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургическим технологиям в области редких и цветных металлов и представляет собой способ получения лигатуры алюминий-гадолиний. Способ включает восстановление фторида гадолиния расплавленным алюминием из шихты, содержащей фторид гадолиния, хлорид калия, хлорид и фторид натрия. Обменный процесс производят при температуре 750°C в контейнерах из стеклоуглерода в атмосфере инертного газа. Полученный расплав выдерживают в течение не менее 6 часов. Изобретение позволяет сократить количество проводимых операций, уменьшить энергетические затраты и удобно отделять конечный продукт от шлака. 2 пр.

Настоящее изобретение относится к металлургическим технологиям в области редких и цветных металлов, в частности к получению сплавов алюминия с гадолинием, пригодных для легирования сплавов на основе титана. Применение

редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве микродобавок в конструкционные и жаропрочные сплавы на основе титана способствует повышению их жаростойкости и термической стабильности. В качестве вводимого элемента весьма эффективно использование металлического гадолиния, причем количество вводимого элемента не должно превышать 0.2 мас. %, и поэтому возникают технические сложности в организации металлургического процесса. В связи с этим более целесообразно использовать в качестве добавок к титановым сплавам лигатуры Al-Gd, основой которых служит металлический алюминий, одновременно являющийся одним из основных компонентов титановых сплавов.

Известен способ получения алюминий-гадолиниевых лигатур прямым сплавлением компонентов с использованием высокоэнергетического ультразвука мощностью 0.6-0.8 кВт/см² (Заявка CN 201210246432 от 17.07.2012, публ. CN 102776400 А от 14.11.2012, C22C 1/03, C22C 21/00, C22C 1/02). Металлический гадолий высокой чистоты оборачивают алюминиевой фольгой и после расплавления металлического алюминия при 745-765°C осуществляют выдержку в течение 8-15 мин, в ходе которой чередуют циклы продолжительностью 30-50 с ультразвуковым воздействием и без него. Основным недостатком этого способа является необходимость использования металлического гадолиния, технология производства которого представляет собой отдельный, затратный по энергии и реагентам металлургический передел.

Также существует метод получения сплавов Al-Gd в ходе электрохимического восстановления на алюминиевом электроде гадолинийсодержащих хлоридных расплавов на основе эвтектической смеси 3LiCl-2KCl при 450°C (С. Caravaca and G. De Corredoba «Formation of Gd-Al Alloy Films by a Molten Salt Electrochemical Process», Z. Naturforsch. 63a (2008), 98). Электролиз ведут в потенциостатическом режиме при -1.8 В, -2.0 В или -2.2 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с получением интерметаллида Al₃Gd, смеси Al₃Gd и Al₂Gd, сплава Al-Gd-Li соответственно. Минусы данного процесса связаны с низким процентом перевода гадолиния в катодный продукт, непостоянством его состава, сложностью промышленного синтеза безводного гигроскопичного GdCl₃, выделением на аноде газообразного хлора.

Указанные недостатки преодолены в другом электролитическом способе получения лигатур методом электрохимической экстракции оксида гадолиния из расплава LiCl-KCl-AlCl₃ при 500°C (K. Liu, Y.-L. Liu, L.-Y. Yuan, X.-L. Zhao, Z.-F. Chai, and W.-Q. Shi «Electroextraction of gadolinium from Gd₂O₃ in LiCl-KCl-AlCl₃ molten salts», Electrochim. Acta 109 (2013), 732). В ходе потенциостатического электролиза при потенциалах -2.2 В и -1.5 В относительно электрода сравнения Ag | (Li-K)Cl_{эвт} - 1 мас. % AgCl образуется только одно интерметаллическое соединение (GdAl₃), причем выход гадолиния в конечный продукт составляет 89.7%. Однако использование данной технологии не исключает проблем, связанных со сложностью работы с солевым расплавом, в состав которого входят склонные к гидролизу хлориды лития и алюминия, а также получением катодных осадков в виде порошков, распределенных в солевом электролите, что, в свою очередь, обуславливает введение в технологическую схему операций гидрометаллургической переработки катодного продукта и получения конечной лигатуры в компактном виде.

Наиболее близким техническим решением является способ получения лигатуры алюминий-гадолиний с содержанием гадолиния от 5 до 20 мас. % (Емеев С.В., Мельник Ю.И. и Петров А.А. «Алюмотермическое восстановление фторидов гадолиния и тербия в вакууме», Цветная металлургия, №3 (1989), 68). Технологическая схема производства лигатуры включает в себя: механическое смешение порошков алюминия и фторида гадолиния, прессование таблеток и алюмотермическое восстановление GdF₃ в вакууме (остаточное давление - 10⁻³÷10⁻⁴ мм рт.ст.) при 900-1100°C при молярном соотношении Al:GdF₃ от 26 до 113. На начальном этапе имеет место гетерогенная реакция на поверхности раздела жидкий алюминий и твердый фторид, в результате которой появляется металлический гадолий. Образующийся металлический гадолий взаимодействует с жидким алюминием с образованием интерметаллидов, которые затем растворяются в жидкой фазе. При высоких температурах (например, при 1080°C) продукт реакции формируется в виде слитка, а удовлетворительный выход гадолиния в конечный продукт (около 97%) достигается за относительно короткое время (около 20 мин). При температуре 900°C и молярном соотношении Al:GdF₃=55 за то же время выход гадолиния в лигатуру не превышает 70%.

Основные недостатки указанного способа, выбранного в качестве прототипа, следующие. Высокие температуры и глубокий вакуум, необходимые для достижения высокой степени восстановления гадолиния, обуславливают необходимость использования сложной аппаратуры при существенных затратах электроэнергии. Микроструктура получаемой лигатуры «алюминий-гадолиний» свидетельствует о значительной ликвационной неоднородности материала. Кроме того, в начальный период реакция протекает на границе твердых фаз, что требует дополнительных операций тонкого помола шихты и ее брикетирования.

Заявляемый способ представляет собой новую технологию получения лигатуры «алюминий-гадолиний». При реализации способа достигается сокращение количества технологических операций, уменьшение энергетических затрат и удобство отделения конечного продукта от шлака. То есть технология в сравнении с прототипом упрощается без снижения качества готового продукта. При этом выход гадолиния в конечный продукт не уменьшается, а несколько увеличивается по сравнению с прототипом при проведении процесса в аналогичных условиях. Кроме того, можно говорить о существенном снижении затрат на получение готового продукта.

Таким образом, заявляемый способ решает техническую проблему расширения арсенала технических средств и технический результат, достигаемый при реализации способа, заключается в реализации назначения способа - получение лигатуры «алюминий-гадолиний» должного качества.

Заявляемый способ получения лигатуры Al-Gd в виде слитка включает:

- восстановление фторида гадолиния расплавленным алюминием,
- из шихты, содержащей фторид гадолиния, хлорид калия, хлорид и фторид натрия,
- с выдержкой полученного расплава в течение не менее 6 часов для установления состояния, близкого к равновесному,
- причем обменный процесс производят при температуре 750°C, что позволяет получить оптимальный выход продукта и не допустить его ликвационную неоднородность,
- в контейнерах из стеклоуглерода под атмосферой инертного газа.

Предлагаемый способ получения лигатуры алюминий-гадолиний представляет собой высокотемпературную обменную реакцию между расплавленным алюминием и фторидно-хлоридным расплавом на основе галогенидов щелочных металлов, содержащим фторид гадолиния. Процесс реализуется за счет эффекта сплавообразования между алюминием и гадолинием, а также понижения активности гадолиния в результате его комплексообразования с фторидными лигандами.

В результате обеспечивается получение лигатуры с требуемыми характеристиками при высоком выходе гадолиния в конечный продукт и сокращении материально-энергетических затрат.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Готовят шихту следующего состава (г): хлорид калия - 7.46; хлорид натрия - 5.85; фторид натрия - 6.05; фторид гадолиния - 1.51; алюминий металлический - 10.45. Алюминий и фторид гадолиния, как и в прототипе настоящего изобретения, являются восстановителем и восстанавливаемым соединением соответственно. Эквимольная смесь хлоридов натрия и калия обеспечивает снижение температуры плавкости солевого флюса и, тем самым, обеспечивает протекание обменной реакции в жидкой фазе. Фторид натрия вводится для того, чтобы связать во фторидные комплексы образующиеся в ходе обменного процесса ионы алюминия. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, выполняющий роль инертного контейнера. Тигель устанавливают в герметичную реторту из нержавеющей стали, вакуумируют и заполняют аргоном, тем самым обеспечивая инертную атмосферу. Процесс ведут при 750°C в течение 10 ч. Выдержка более 6 часов позволяет достичь состояния, близкого к равновесию. При более низких температурах возможно образование твердых фаз, а увеличение температуры приводит к росту остаточной концентрации гадолиния в солевом электролите. В результате получен сплав Al-Gd массой 11.03 г, который легко механически отделялся от шлака. Массовая доля гадолиния 8.8 мас. %, что соответствует требованиям. Выход гадолиния в конечный продукт составил 90.3%. Таким образом, технологические параметры процесса превосходят прототип при существенном сокращении затрат за счет уменьшения количества технологических операций, снижения температуры, отказа от использования вакуума и удобства отделения получаемой лигатуры от шлака.

Пример 2. Готовят шихту следующего состава (г): хлорид калия - 7.46; хлорид натрия - 5.85; фторид натрия - 4.93; фторид гадолиния - 0.81; алюминий металлический - 11.9. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который устанавливают в реторту из нержавеющей стали, вакуумируют и заполняют аргоном. Процесс ведут при 750°C в течение 10 ч. В результате получен сплав Al-Gd массой

11.03 г с массовой долей гадолиния 4.7 мас. %. Выход гадолиния в конечный продукт составил 98.0%.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет значительно упростить (при одновременном улучшении качества) синтез лигатуры «алюминий-гадолиний» и получить продукт высокого качества.

Формула изобретения

Способ получения лигатуры алюминий-гадолиний в виде слитка, заключающийся в том, что осуществляют восстановление фторида гадолиния расплавленным алюминием из шихты, содержащей фторид гадолиния, хлорид калия, хлорид и фторид натрия, путем обменной реакции между расплавленным алюминием и фторидно-хлоридным расплавом при температуре 750°C в тигле из стеклоуглерода в атмосфере инертного газа и с выдержкой полученного расплава в течение не менее 6 часов.